

STABILISATION DU TRANS-1,2-DICHLORETHYLENE

La présente invention concerne la stabilisation du trans-1,2-dichloréthylène
5 (TDCE) en vue de son utilisation pour le traitement des surfaces solides, plus particulièrement pour le nettoyage, le dégraissage, le défluxage ou le séchage des métaux.

Le 1,2-dichloréthylène est un solvant industriel très utilisé pour le traitement des surfaces solides, par exemple pour le nettoyage de surfaces solides, le dégraissage
10 de pièces métalliques ou le défluxage des circuits imprimés.

Le 1,2-dichloréthylène existe sous deux formes isomériques, le cis-1,2-dichloréthylène et le trans-1,2-dichloréthylène. Les isomères du 1,2-dichloréthylène ont des propriétés chimiques et physiques distinctes. En particulier, le trans-isomère a un point d'ébullition, une densité, une viscosité et une tension de surface plus faibles que
15 ceux du cis-isomère. C'est pourquoi, le trans-1,2-dichloréthylène (que l'on désignera par TDCE) est l'isomère préféré dans les applications de nettoyage par solvant. Les deux isomères du 1,2-dichloréthylène peuvent être séparés par distillation fractionnée. Cependant, au cours du stockage, le TDCE se transforme spontanément en cis-isomère, à moins qu'il ne soit stabilisé, le cis-isomère étant plus stable thermodynamiquement.
20 Le brevet US 6,153,575 décrit l'utilisation de faibles quantités d'hydrazones d'aldéhydes aliphatiques, éventuellement en combinaison avec un époxyde pour inhiber l'isomérisation du TDCE en cis-isomère au cours du stockage.

La stabilité au stockage du TDCE est sa capacité à résister à une transformation ou une décomposition durant une période pouvant aller de plusieurs semaines à
25 plusieurs mois dans des containers de stockage conventionnels à une température qui n'atteint généralement pas plus de 50°C.

Au cours de sa mise en œuvre comme solvant de traitement de surfaces solides, le TDCE est soumis à d'autres agressions, liées au mode de fonctionnement des machines de traitement, qui peuvent entraîner sa décomposition. Les problèmes
30 engendrés par l'utilisation du TDCE sont donc différents de ceux rencontrés lors du stockage.

Les principales sources d'agression du TDCE lors de son utilisation par exemple dans une machine de dégraissage de pièces métalliques sont : l'air, l'eau, les

métaux et la chaleur. En effet, le dégraissage métallique est généralement réalisé en introduisant les pièces à dégraisser dans une machine appropriée au-dessus du niveau liquide d'une cuve contenant le TDCE maintenu à ébullition. Les vapeurs de TDCE se condensent sur les pièces métalliques et le condensat est recyclé de façon répétitive.

- 5 Dans ces conditions, le TDCE est soumis à différentes réactions telles que l'oxydation par l'air, l'hydrolyse par l'eau provenant de la condensation de la vapeur d'eau de l'atmosphère, une dégradation thermique ou des réactions catalytiques au contact des métaux.

- 10 Dans la littérature, différentes solutions ont été proposées pour stabiliser certains hydrocarbures halogénés confrontés aux mêmes sources d'agressions. L'addition de différents stabilisants est préconisée dans le brevet US 3,043,888 pour stabiliser les hydrocarbures halogénés comportant de 1 à 3 carbones, plus particulièrement le trichloéthylène, lors de leur utilisation pour le dégraissage métallique. Certains hydrazones d'aldéhydes sont particulièrement efficaces et peuvent
- 15 être associés à d'autres composés tels que des composés aromatiques contenant un groupe hydroxyle, des amines, des époxydes organiques, des esters d'acides monocarboxyliques, des alcools ou des composés insaturés. Des composés spécialement efficaces pour inhiber la décomposition catalysée par les métaux du méthylchloroforme sont décrits comme étant le 1,3-dioxolane et ses homologues alkyl ou le 1,4-dioxane
- 20 (voir les brevets US 4,026,956 ; US 3,251,891 ; US 4,418,231 ; US 2,811,252).

- 25 Cependant, on ne trouve pas dans les solutions proposées dans la littérature de système de stabilisation d'un solvant, tel qu'un hydrocarbure halogéné, réunissant toutes les caractéristiques exigées d'un stabilisant. Et en particulier, aucun système complet de stabilisation vis à vis de l'air, de l'eau, des métaux et de la chaleur n'est décrit dans l'art antérieur pour le TDCE.

- 30 D'abord, le système de stabilisation a de préférence une action double : une action préventive, plus particulièrement pour inhiber les réactions parasites et une action curative, c'est à dire piéger in situ un effet non désiré. Ensuite, pour faciliter la mise en œuvre du solvant stabilisé, le système de stabilisation a avantageusement une température d'ébullition voisine de celle du solvant, il est avantageusement présent en phase liquide et en phase vapeur, il est insoluble ou peu soluble dans l'eau et de préférence il ne modifie pas les propriétés du solvant. Afin de ne pas modifier

l'étiquetage du solvant relatif aux dangers d'utilisation, la formulation de stabilisation est avantageusement non toxique. Enfin, pour des raisons économiques, la formulation stabilisante est constituée de préférence de produits industriels de faible coût.

Il a maintenant été trouvé que l'ajout dans le TDCE de plusieurs additifs ayant
5 chacun une fonction telle qu'accepteur d'acide, piège à radicaux, base de Lewis ou effet tampon, constitue un système de stabilisation répondant parfaitement aux critères mentionnés ci-dessus et permet d'obtenir une solution stabilisée de TDCE qui fait preuve d'une bonne résistance à la décomposition lors de son utilisation pour le traitement des métaux.

10 Au cours de l'utilisation prolongée à chaud de la même charge de TDCE, l'eau de l'atmosphère, les graisses, les huiles, les salissures et les fines particules métalliques, surtout lorsque les pièces métalliques sont constituées d'aluminium ou de fer, s'accumulent dans le TDCE et sont à l'origine de différentes réactions qui entraînent la décomposition du TDCE. En effet, le TDCE, du fait de sa structure chimique, peut être
15 soumis principalement à trois types de réactivité qui sont l'ouverture de la double liaison, la réactivité du doublet du chlore et l'obtention de radicaux. La dégradation du TDCE conduit le plus souvent à la formation d'acide chlorhydrique ou de radicaux. En présence de métaux, plus particulièrement en présence d'aluminium ou de fer, l'acide chlorhydrique peut réagir pour former du chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) ou du chlorure
20 ferrique ($FeCl_3$). qui sont en outre des catalyseurs de la réaction exothermique de condensation du TDCE. L'addition d'agents stabilisants tels que des accepteurs d'acide, des pièges à radicaux, des bases de Lewis ou des agents tampon, permet d'avoir une action préventive et/ou curative sur ces différentes réactions.

L'invention a donc pour objet une solution stabilisée de trans-1,2
25 dichloréthylène (TDCE) comprenant comme additifs au moins un accepteur d'acide, au moins un piège à radicaux, au moins une base de Lewis et au moins un composé à effet tampon.

Parmi les accepteurs d'acide utilisables dans la solution stabilisée selon l'invention, on peut mentionner plus particulièrement les époxydes organiques. A titre
30 d'exemples non limitatifs, on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le monoxyde de butadiène, le dioxyde de butadiène, l'épichlorhydrine, le glycidol, l'oxyde d'isobutylène, l'isopropylglycidyléther De

préférence, on utilisera l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ou l'isopropylglycidyléther.

Dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme pièges à radicaux différents composés organiques tels que des alcènes, des hétérocycles ou des dérivés phénoliques. Comme exemples non limitatifs d'alcènes, on peut citer le disobutylène, l'amylène, l'isoprène ou le α -méthylstyrène. Comme exemples non limitatifs d'hétérocycles, on peut citer des pyrroles, plus particulièrement le N-méthylpyrrole, le 1,4-dioxane, des furanes, plus particulièrement le tétrahydrofurane. Comme exemples non limitatifs de dérivés phénoliques, on peut citer le phénol, le thymol ou l'ionol.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un premier piège à radicaux pour la phase vapeur et un second piège à radicaux pour la phase liquide. Par exemple, l'isoprène peut être utilisé comme piège à radicaux pour la phase vapeur et le diisobutylène comme piège à radicaux pour la phase liquide. Cette combinaison de deux pièges a l'avantage d'être à la fois efficace sur le TDCE liquide et sur le TDCE vapeur, ce qui est nécessaire pour l'application visée.

Les bases de Lewis, composés donneurs de doublets électroniques, permettent de saturer les sites acides de Lewis des métaux et ainsi d'inhiber la réaction de formation de $AlCl_3$ ou $FeCl_3$. Les bases de Lewis utilisables dans la solution stabilisée selon l'invention sont de nature très variée. On peut mentionner des acétals, des cétones, des composés nitrosés, des esters d'acides carboxyliques ou des éthers. Comme acétals, on préférera le méthylal. Comme exemples non limitatifs de cétones, on peut citer l'acétone et la méthyl éthyl cétone. Comme exemples non limitatifs de composés nitrosés, on peut citer le nitrométhane ou le nitroéthane. Comme exemples non limitatifs d'esters d'acides carboxyliques, on peut mentionner le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle ou l'acétate d'isopropyle. Comme éther, on préférera le tert-butyl méthyl éther.

Parmi les composés à effet tampon utilisables dans la présente invention, les amines sont plus particulièrement adaptées. Elles permettent d'obtenir un pH suffisamment basique pour limiter la cinétique de dégradation du solvant et maintenir un pH relativement constant. On peut utiliser toute amine et on préférera utiliser la triéthylamine, la N-méthyl morpholine, la diéthylamine ou la N,N-diisopropylamine.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant en plus des composés mentionnés ci-dessus, un alcool pour bloquer AlCl_3 ou FeCl_3 après leur formation éventuelle. Les alcools pouvant convenir sont par exemple le méthanol, l'éthanol, le n-butanol ou le tertiobutanol.

5 D'une manière générale, les additifs présents dans le système de stabilisation ont un point d'ébullition voisin de celui du TDCE. Cependant, on peut choisir des composés un peu moins volatils que le TDCE permettant de stabiliser spécifiquement la phase liquide du TDCE, ou inversement on peut choisir des composés plus volatils pour stabiliser efficacement la phase vapeur du TDCE.

10 La quantité de chacun des additifs présents dans la solution stabilisée de TDCE peut varier considérablement, mais la teneur de chaque additif dans la solution stabilisée sera de préférence comprise entre 10 et 10 000 ppm, de préférence entre 10 et 1000 ppm. La quantité totale d'additifs devra être suffisante pour inhiber la décomposition du TDCE dans les conditions habituelles d'utilisation pour le traitement
15 des métaux, sans altérer les propriétés du solvant. On considère qu'une teneur globale en additifs inférieure à 50 000 ppm et de préférence inférieure à 5000 ppm permet d'obtenir une solution de TDCE stable qui est à la fois efficace pour le traitement des métaux et la plus économique possible.

Plus particulièrement, une solution stabilisée comprend de 200 ppm à 800 ppm
20 d'un accepteur d'acide, de 100 à 700 ppm d'un piège à radicaux ou d'un mélange de pièges à radicaux, de 10 à 100 ppm d'une base de Lewis et de 10 à 50 ppm d'un composé à effet tampon.

Une solution stabilisée de TDCE selon l'invention comprend de l'oxyde de butylène, du diisobutylène, de l'isoprène, de l'acétone et de la diéthylamine. Plus
25 particulièrement, la solution stabilisée comprend de 200 ppm à 800 ppm, de préférence 530 ppm d'oxyde de butylène, de 50 à 500 ppm, de préférence 200 ppm de diisobutylène, de 50 à 200 ppm, de préférence 100 ppm d'isoprène, de 10 à 100 ppm, de préférence 50 ppm d'acétone et de 10 à 50 ppm, de préférence 10 ppm de diéthylamine.

Partie expérimentale

30 Pour évaluer l'efficacité de la stabilisation du TDCE, on utilise différents tests dont le principe est exposé ci-après :

Test d'hydrolyse : Le test consiste à suivre l'évolution du pH de la solution stabilisée à tester additivée de 1% d'eau, au cours du chauffage à reflux pendant 100 heures. Pour cela, on utilise un tricol de 500 ml surmonté d'un thermomètre et d'un réfrigérant de Liebig. La troisième ouverture est équipée d'un septum au travers duquel des prélèvements pourront être effectués à l'aide d'une seringue. 247,5 ml de solution à tester sont introduits dans le ballon avec 2,5 ml d'eau. La solution est mise à chauffer à reflux pendant 100 heures. On effectue des prélèvements d'environ 5 à 10 ml toutes les 2-3 heures et on mesure le pH de la solution prélevée après ajout d'une quantité équivalente d'eau à pH 7. Le test d'hydrolyse est négatif si la variation du pH au cours du temps n'est pas significative.

Test de la rayure (ou test scratch) Il est basé sur la norme ASTM D 2943-96.2000. Il consiste à évaluer la stabilité d'un solvant chloré en présence d'une feuille d'aluminium préalablement rayée. Le test scratch est négatif si aucune réaction corrosive ne se produit

15 Test BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung – Berlin)

La stabilisation d'une formulation vis à vis de l'aluminium est testée grâce au test BAM qui se divise en plusieurs expériences.

On utilise un tricol de 500 ml surmonté d'un réfrigérant de Liebig. La température de l'échantillon est mesurée par une sonde.

20 100 ml de solution à tester sont introduits dans le tricol avec 100 ml de toluène, 18 g d'aluminium en poudre et 0,7 g d' AlCl_3 anhydre. Le mélange appelé BAM 1 est chauffé à reflux pendant 2 fois 9 heures. On observe si un changement de coloration ou une réaction exothermique se produit.

25 Une deuxième expérience est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment après avoir ajouté au mélange BAM 1, 1 g de stéarate de zinc. C'est le milieu réactionnel BAM 2.

Une troisième expérience est réalisée avec un mélange préparé à partir du mélange BAM 1 additivé cette fois de 10 ml d'acide oléique. Le mélange réactionnel est appelé BAM 3.

30 Si au cours des tests réalisés sur les 3 mélanges BAM 1, BAM 2 et BAM 3, aucun changement de coloration n'est observé ou s'il n'y a pas eu de réaction exothermique, une expérience dénommée BAM 4 est réalisée. Elle consiste à séparer la solution à

tester par distillation en trois fractions de même importance. 100 ml de chaque fraction sont additivés de 100 ml de toluène, 18 g d'aluminium en poudre et 0,7 g d' AlCl_3 anhydre, puis chauffés à reflux pendant 2 fois 9 heures. Le test est négatif si aucune réaction n'est produite pendant le chauffage et si aucun changement de coloration n'apparaît.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 (comparatif)

On effectue le test d'hydrolyse sur une solution de TDCE de la société PPG industries, qui contient 30 ppm d'oxyde de butylène. On observe une évolution du pH qui passe d'une valeur initiale de 7,17 à une valeur de 7,97 après une durée de 100 heures. Cette solution ne peut donc pas être considérée comme stable.

Exemple 2

A partir de TDCE de la société PPG industries, on prépare une solution de TDCE stabilisée qui contient 530 ppm d'oxyde de butylène, 300 ppm de diisobutylène, 50 ppm d'acétone et 10 ppm de N-méthylmorpholine.

Le test d'hydrolyse montre que le pH ne subit qu'une faible variation, entre 7,78 et 7,94 sur une durée de 100 heures.

Lors du test de la rayure, aucune réaction n'est observée ; l'aluminium n'est pas attaqué par la solution dans les conditions du test.

Dans les conditions du test BAM, la solution ne réagit dans aucun des milieux réactionnels BAM 1, BAM 2 et BAM 3 puisque aucune réaction exothermique n'est observée. On observe seulement une légère coloration jaune translucide dans le milieu BAM 1 et une coloration verdâtre dans le milieu BAM 2. Selon le test BAM 4, 3 fractions de quantité environ égale ont été recueillies correspondant respectivement aux 3 intervalles de température 39-41°C, 41-41,3°C et 41,3-44°C. Aucune des 3 fractions ne réagit dans le milieu réactionnel. On n'observe pas de réaction exothermique mais uniquement une légère coloration verdâtre pour la première fraction.

Exemple 3

A partir du TDCE de la société PPG industries, on prépare une solution de TDCE stabilisée qui contient 530 ppm d'oxyde de butylène, 200 ppm de diisobutylène, 100 ppm d'isoprène, 50 ppm d'acétone et 10 ppm de diéthylamine.

Le pH au cours du test d'hydrolyse réalisé sur cette solution reste constant ; le pH initial est 8,75. Après 100 heures, il est égal à 8,79. Cette solution est plus basique que la solution de l'exemple 2. Lors du test de la rayure aucune réaction n'est observée ; l'aluminium n'est pas attaqué par la solution dans les conditions du test.

- 5 Dans les conditions du test BAM, la solution ne réagit dans aucun des milieux réactionnels BAM 1, BAM 2 et BAM 3 puisque aucune réaction exothermique n'est observée. On observe seulement une légère coloration jaune translucide dans le milieu BAM 1 et le milieu BAM 2. Selon le test BAM 4, 3 fractions de quantité environ égale ont été recueillies correspondant respectivement aux 3 intervalles de température 36,5-
10 37,8°C, 37,8-38°C et 38-38,2°C. Pour aucune des fractions, on n'observe de réaction exothermique, ni de changement de coloration.

REVENDECATIONS

1. Solution stabilisée de trans-1,2-dichloréthylène comprenant comme additifs au moins un accepteur d'acide, au moins un piège à radicaux, au moins une
5 base de Lewis et au moins un composé à effet tampon.

2. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur de chaque additif dans la solution stabilisée est comprise entre 10 et 10 000 ppm, de préférence entre 10 et 1000 ppm.

3. Solution selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur
10 globale en additifs est inférieure à 50 000 ppm, de préférence inférieure à 5000 ppm.

4. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 200 ppm à 800 ppm d'un accepteur d'acide, de 100 à 700 ppm d'un piège à radicaux ou d'un mélange de pièges à radicaux, de 10 à 100 ppm d'une base de Lewis et de 10 à 50 ppm d'un composé à effet tampon.

5. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'accepteur d'acide est un époxyde organique, de préférence l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ou l'isopropylglycidyléther.
15

6. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le piège à radicaux est un alcène, un hétérocycle ou un dérivé
20 phénolique.

7. Solution selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'alcène est le diisobutylène, l'amyène, l'isoprène ou le α -méthylstyrène.

8. Solution selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'hétérocycle est le N-méthylpyrrole, le 1,4-dioxane ou le tétrahydrofurane.
25

9. Solution selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé phénolique est le phénol, le thymol ou l'ionol.

10. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la base de Lewis est un acétal, une cétone, un composé nitrosé, un ester d'acide carboxylique ou un éther.

11. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'acétal est le méthylal.
30

12. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que la cétone est l'acétone ou la méthyl éthyl cétone.
13. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé nitrosé est le nitrométhane ou le nitroéthane.
- 5 14. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'ester d'acide carboxylique est le formiate de méthyle, l'acétate de méthyle ou l'acétate d'isopropyle.
15. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'éther est le tert-butyl méthyl éther.
- 10 16. Solution selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé à effet tampon est une amine.
17. Solution selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'amine est la triéthylamine, la N-méthyl morpholine, la diéthylamine ou la N,N-diisopropylamine.
18. Solution selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'oxyde de butylène, du diisobutylène, de l'isoprène, de l'acétone et de la
- 15 diéthylamine.
19. Solution selon la revendication 18, caractérisée en qu'elle comprend de 200 à 800 ppm d'oxyde de butylène, de 100 à 500 ppm de diisobutylène, de 50 à 200 ppm d'isoprène, de 10 à 100 ppm d'acétone et de 10 à 50 ppm de diéthylamine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C17/42 C07C21/073

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 6 153 575 A (GORTON EARL M ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) cited in the application abstract claims 1,10 | 1 |
| A | US 3 043 888 A (PRAY BLAINE O ET AL) 10 July 1962 (1962-07-10) cited in the application column 1, line 49 - column 3, line 39 example 1 claims 1-5 | 1 |
| A | GB 1 083 698 A (EDISON SOC) 20 September 1967 (1967-09-20) page 2, lines 5-73 table 1 claims 1-9 | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

11/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002565

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| US 6153575 | A | 28-11-2000 | NONE | |
| US 3043888 | A | 10-07-1962 | DE GB | 1138387 B 896953 A |
| GB 1083698 | A | 20-09-1967 | BE CH DE DK FR NL SE | 672345 A 447133 A 1280242 B 121366 B 1457797 A 6514647 A 311641 B |
| | | | | 25-10-1962 23-05-1962 16-03-1966 30-11-1967 17-10-1968 11-10-1971 24-01-1966 20-05-1966 23-06-1969 |

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/002565

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C17/42 C07C21/073

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | US 6 153 575 A (GORTON EARL M ET AL) 28 novembre 2000 (2000-11-28) cité dans la demande abrégé revendications 1,10 | 1 |
| A | US 3 043 888 A (PRAY BLAINE O ET AL) 10 juillet 1962 (1962-07-10) cité dans la demande colonne 1, ligne 49 - colonne 3, ligne 39 exemple 1 revendications 1-5 | 1 |
| A | GB 1 083 698 A (EDISON SOC) 20 septembre 1967 (1967-09-20) page 2, ligne 5-73 tableau 1 revendications 1-9 | 1 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delanghe, P

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/002565

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|--|
| US 6153575 | A | 28-11-2000 | AUCUN | |
| US 3043888 | A | 10-07-1962 | DE 1138387 B GB 896953 A | 25-10-1962 23-05-1962 |
| GB 1083698 | A | 20-09-1967 | BE 672345 A CH 447133 A DE 1280242 B DK 121366 B FR 1457797 A NL 6514647 A SE 311641 B | 16-03-1966 30-11-1967 17-10-1968 11-10-1971 24-01-1966 20-05-1966 23-06-1969 |

BEST AVAILABLE COPY